

Rec'd PCT/PTO 01 DEC 2004 #2

PCT/KR 2004/000747

RO/KR 31.03.2004



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0022307  
Application Number

출원년월일 : 2003년 04월 09일  
Date of Application APR 09, 2003

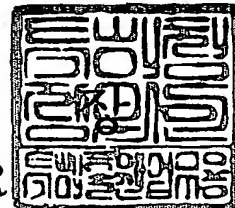
출원인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2004 년 03 월 31 일

특 허 청  
COMMISSIONER

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



## 【서지사항】

|            |  |
|------------|--|
| 【서류명】      | 특허출원서  |
| 【권리구분】     | 특허   |
| 【수신처】      | 특허청장   |
| 【제출일자】     | 2003.04.09   |
| 【발명의 명칭】   | 절연막 형성용 코팅 조성물                                     |
| 【발명의 영문명칭】 | COATING COMPOSITION FOR INSULATING FILM PRODUCTION |
| 【출원인】      |  |
| 【명칭】       | 주식회사 엘지화학  |
| 【출원인코드】    | 1-2001-013456-3                                    |
| 【대리인】      |  |
| 【명칭】       | 유미특허법인   |
| 【대리인코드】    | 9-2001-100003-6                                    |
| 【지정된변리사】   | 원영호  |
| 【포괄위임등록번호】 | 2002-070355-6                                      |
| 【발명자】      |  |
| 【성명의 국문표기】 | 문명선  |
| 【성명의 영문표기】 | MOON,MYUNG SUN                                     |
| 【주민등록번호】   | 711015-2149517                                     |
| 【우편번호】     | 302-777  |
| 【주소】       | 대전광역시 서구 둔산2동 샘머리아파트 105동 804호                     |
| 【국적】       | KR   |
| 【발명자】      |  |
| 【성명의 국문표기】 | 고민진  |
| 【성명의 영문표기】 | KO,MIN JIN   |
| 【주민등록번호】   | 640213-1042416                                     |
| 【우편번호】     | 305-721  |
| 【주소】       | 대전광역시 유성구 신성동 럭키하나아파트 105동 1406호                   |
| 【국적】       | KR   |
| 【발명자】      |  |
| 【성명의 국문표기】 | 남혜영  |
| 【성명의 영문표기】 | NAM,HYE YEONG                                      |
| 【주민등록번호】   | 751007-2388219                                     |

【우편번호】 361-272  
【주소】 충청북도 청주시 흥덕구 복대2동 보성아파트 103동 407호  
【국적】 KR  
【발명자】  
【성명의 국문표기】 강정원  
【성명의 영문표기】 KANG, JUNG WON  
【주민등록번호】 741102-1010813  
【우편번호】 139-230  
【주소】 서울특별시 노원구 하계동 극동아파트 2동 306호  
【국적】 KR  
【발명자】  
【성명의 국문표기】 최범규  
【성명의 영문표기】 CHOI, BUM GYU  
【주민등록번호】 730216-1346113  
【우편번호】 305-751  
【주소】 대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 311동 204호  
【국적】 KR  
【발명자】  
【성명의 국문표기】 김병로  
【성명의 영문표기】 KIM, BYUNG RO  
【주민등록번호】 680928-1018010  
【우편번호】 305-762  
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 406동 406호  
【국적】 KR  
【발명자】  
【성명의 국문표기】 강귀권  
【성명의 영문표기】 KANG, GWI GWON  
【주민등록번호】 750725-1063734  
【우편번호】 305-380  
【주소】 대전광역시 유성구 문지동 104-1  
【국적】 KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 김영득  
**【성명의 영문표기】** KIM, YOUNG DUK  
**【주민등록번호】** 681008-1055318  
**【우편번호】** 305-761  
**【주소】** 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 106동 703호  
**【국적】** KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 박상민  
**【성명의 영문표기】** PARK, SANG MIN  
**【주민등록번호】** 740603-1409011  
**【우편번호】** 301-140  
**【주소】** 대전광역시 중구 유천동 현대아파트 110동 402호  
**【국적】** KR

**【심사청구】**

청구

**【취지】**

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
 유미특허법인 (인)

**【수수료】**

|                 |      |           |
|-----------------|------|-----------|
| <b>【기본출원료】</b>  | 20 면 | 29,000 원  |
| <b>【가산출원료】</b>  | 5 면  | 5,000 원   |
| <b>【우선권주장료】</b> | 0 건  | 0 원       |
| <b>【심사청구료】</b>  | 13 항 | 525,000 원 |
| <b>【합계】</b>     |      | 559,000 원 |

**【첨부서류】**

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 절연막 형성용 코팅 조성물에 관한 것으로, 특히 유기폴리실록산 중합체, 물, 및 유기용매를 포함하며, 상기 유기폴리실록산 중합체 제조시 발생하는 부산물인 저급 알코올을 코팅 조성물에 포함되는 물 함량에 대하여 최대 30 중량%로 포함하여 저유전성이 우수하면서, 동시에 극성, 유전상수, 선팅창 계수가 낮으며, 열적 안정성, 기계적 강도, 및 탄성률이 우수할 뿐만 아니라, 경화시 크랙 발생이 현저히 감소된 절연막 형성용 코팅 조성물, 이 조성물이 도포되어 경화된 반도체 소자의 절연막, 및 이 절연막을 포함하는 반도체 소자에 관한 것이다.

**【색인어】**

절연막, 유기폴리실록산, 실란화합물, 실란 올리고머, 기공형성 유기물, 유기용매, 저급 알코올, 가수분해, 축합반응, 반도체 소자, 저유전성

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

절연막 형성용 코팅 조성물 {COATING COMPOSITION FOR INSULATING FILM PRODUCTION}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 절연막 형성용 코팅 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 저유전성이 우수 하면서, 동시에 극성, 유전상수, 선팽창 계수가 낮으며, 열적 안정성, 기계적 강도, 및 탄성을 이 우수할 뿐만 아니라, 경화시 크랙 발생이 현저히 감소된 절연막 형성용 코팅 조성물, 이 조성물이 도포되어 경화된 반도체 소자의 절연막, 및 이 절연막을 포함하는 반도체 소자에 관한 것이다.
- <2> 최근 반도체 소자의 집적도가 증가하면서 배선 밀도가 증가되고 있으며 금속 배선의 간격이 점점 감소하고 있다. 이로 인하여 금속 배선간의 기생 커패시턴스가 증가하여, RC 지연, 금속 상호 간의 간섭(cross-talk) 현상, 소비전력 증가로 인하여 기존의 절연막을 사용하여서는 소자특성을 기대할 수 없다는 문제점이 제기되고 있으며, 이를 위해 배선 공정에 저유전 물질의 도입이 필수적이다.
- <3> 종래의 IC, LSI 등의 반도체 소자의 층간 절연 재료는 유전상수가 4.0인  $\text{SiO}_2$ 가 대부분이며, 저유전 물질은 플루오린이 도핑된 실리케이트( $\text{F-SiO}_2$ )가 일부 소자에 적용되고 있다. 그러나,  $\text{F-SiO}_2$ 의 경우 플루오린의 함량이 증가함에 따라 열적으로 불안정한 상태가 되어 유전

상수를 3.5 이하로 낮추기 어렵다는 문제점이 있다. 이에 따라, 최근 극성이 낮고 열적으로 안정한 여러 가지 유기 및 무기 고분자들이 제시되고 있다.

- <4> 저유전 상수를 갖는 유기 고분자는 폴리아미드 수지, 폴리아릴렌 에테르 수지, 아로마틱 하이드로카본 수지 등이 알려져 있다. 이들 유기 고분자들은 대부분 유전상수가 3.2~2.6으로 유리전이온도가 낮아서  $\text{SiO}_2$ 에 비하여 기계적 강도가 현저히 떨어지고 선팅창 계수가 매우 높다는 문제점이 있다. 이와 같이 낮은 열적 안정성과 탄성률 및 높은 선팅창 계수를 가지는 유기 고분자는 소자 또는 배선판의 신뢰성을 저하시킬 가능성이 있다.
- <5> 상기와 같은 유기 고분자의 열적 안정성 문제를 해결하기 위해, 최근 알콕시 실란계 화합물을 이용한 유기실리케이트 고분자 개발이 진행 중이다. 유기실리케이트 고분자는 알콕시 실란화합물을 유기용매 하에서 가수분해 및 축합반응시켜 일정 분자량의 고분자로 만드는 일반적인 방법으로 제조된다. 알콕시 실란계 화합물인 폴리메틸실세스퀴옥산 또는 폴리수소실세스퀴옥산의 경우 3.0 이하의 비교적 낮은 유전 상수를 갖고, 450 °C에서 열적으로 안정하다. 그러나, 폴리실세스퀴옥산은 경화과정 중 발생하는 수축 응력으로 1  $\mu\text{m}$  이상의 두께에서 크랙이 발생하기 쉽고, 기계적 강도가 충분하지 않다는 문제점이 있다.
- <6> 따라서, 저유전성을 유지하면서 더욱 높은 기계적 물성을 갖는 절연막 제조를 위한 조성물에 대한 연구가 더욱 요구되는 실정이다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <7> 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 저유전성이 우수하면서, 동시에 극성, 유전상수, 선팅창 계수가 낮으며, 열적 안정성, 기계적 강도, 및 탄성률이 우수할 뿐

만 아니라, 경화시 크랙 발생이 현저히 감소된 절연막 형성용 코팅 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

- <8> 본 발명의 다른 목적은 저유전성 및 기계적 강도를 현저히 향상시킬 수 있는 반도체 소자의 저유전 절연막의 제조방법을 제공하는 것이다.
- <9> 본 발명의 또다른 목적은 저유전성 및 기계적 강도가 현저히 향상된 반도체 소자의 절연막을 제공하는 것이다.
- <10> 본 발명의 또다른 목적은 저유전성 및 기계적 강도가 우수한 반도체 소자를 제공하는 것이다.

#### 【발명의 구성】

- <11> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 기계적 강도 및 유전율이 우수한 절연막 형성용 코팅 조성물에 있어서,
- <12> a) 유기폴리실록산 중합체 2 내지 60 중량%;
- <13> b) 물 1 내지 32.67 중량%; 및
- <14> c) 유기용매 7.33 내지 97 중량%
- <15> 를 포함하는 절연막 형성용 코팅 조성물을 제공한다.
- <16> 또한 본 발명은 반도체 소자의 저유전 절연막의 제조방법에 있어서,
- <17> a) i) 유기폴리실록산 중합체 2 내지 60 중량%;
- <18> ii) 물 1 내지 32.67 중량%; 및
- <19> iii) 유기용매 7.33 내지 97 중량%
- <20> 를 포함하는 절연막 형성용 코팅 조성물을 제조하는 단계;

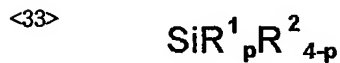


- <21>      b) 상기 a)단계의 절연막 형성용 코팅 조성물을 반도체 소자의 기재
- <22>              에 도포하여 절연막을 형성시키는 단계; 및
- <23>      c) 상기 b)단계의 도포된 절연막을 건조 및 소성하는 단계
- <24>      를 포함하는 저유전 절연막의 제조방법을 제공한다.
- <25>      또한 본 발명은 상기의 방법으로 제조되는 반도체 소자의 절연막을 제공한다.
- <26>      또한 본 발명은 상기의 방법으로 제조되는 반도체 소자의 절연막을 포함하는 반도체 소
- 자를 제공한다.
- <27>      이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <28>      본 발명자들은 저유전성을 유지하면서 더욱 높은 기계적 물성을 갖는 절연막 제조를 위
- 한 조성물에 대하여 연구하던 중, 유기폴리실록산 중합체, 물, 및 유기용매를 포함하며, 상기
- 유기폴리실록산 중합체 제조시 발생하는 부산물인 저급 알코올을 코팅 조성물에 포함되는 물
- 함량에 대하여 최대 30 중량%로 조절한 결과, 저유전성이 우수하면서, 동시에 극성, 유전상수,
- 선팅창 계수가 낮으며, 열적 안정성, 기계적 강도, 및 탄성률이 우수할 뿐만 아니라, 경화시
- 크랙 발생이 현저히 감소함을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.
- <29>      본 발명의 절연막 형성용 코팅 조성물은 유기폴리실록산 중합체 2 내지 60 중량%, 물 1
- 내지 32.67 중량%, 및 유기용매 7.33 내지 97 중량%를 포함하며, 상기 유기폴리실록산 중합체
- 제조시 발생하는 부산물인 저급 알코올을 코팅 조성물에 포함되는 물 함량에 대하여 최대 30
- 중량%로 포함하는 것을 특징으로 한다.

<30> 본 발명에 사용되는 상기 유기폴리실록산 중합체는 유기용매 존재하에서, 또는 유기용매 없이 벌크로 실란화합물 또는 실란 올리고머에 물 및 촉매를 가하여 가수분해 및 축합반응시켜 제조된다.

<31> 상기 유기폴리실록산 중합체 제조시 사용되는 실란화합물 또는 실란 올리고머는 실리콘, 산소, 탄소, 수소로 구성된 실란화합물 또는 실란 올리고머이면 어느 것이나 사용할 수 있다. 특히, 상기 실란화합물 또는 실란 올리고머는 하기 화학식 1, 하기 화학식 2, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 실란화합물, 또는 이로부터 제조되는 다이머 또는 올리고머로부터 선택되는 실란화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 실란화합물 또는 실란 올리고머는 단독 또는 2 종 이상을 일정한 비율로 혼합하여 사용할 수 있다.

<32> [화학식 1]



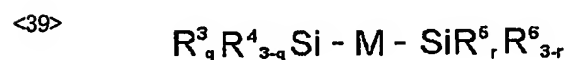
<34> 상기 화학식 1의 식에서,

<35>  $\text{R}^1$ 은 수소, 아틸, 비닐, 알릴, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

<36>  $\text{R}^2$ 는 직쇄 또는 분지소상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

<37> p는 1 내지 2의 정수이다.

<38> [화학식 2]



<40> 상기 화학식 2의 식에서,

<41>  $R^3$ , 및  $R^5$ 는 각각 독립적으로 수소, 불소, 아틸, 비닐, 알릴, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

<42>  $R^4$ , 및  $R^6$ 는 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

<43> M은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 또는 페닐렌이고,

<44> q, 및 r은 각각 0 내지 2의 정수이다.

<45> [화학식 3]

<46> 
$$R^7_n \boxed{\text{SiO}}_m R^8_{2m-n}$$

<47> 상기 화학식 3의 식에서,

<48>  $R^7$ 은 수소, 불소, 아틸, 비닐, 알릴, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

<49>  $R^8$ 은 수소, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄 상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

<50> m, 및 n은 각각 3 내지 7의 정수이다.

<51> 상기 유기폴리실록산 중합체는 유기용매 하에서 반응시켜 제조할 수도 있으며, 유기용매 없이 벌크로 반응시켜 제조할 수도 있으며, 또한 유기용매 하에서의 반응과 벌크 반응을 단계적으로 실시하여 제조할 수도 있다.

<52> 상기 유기용매는 실란화합물 또는 실란 올리고머의 가수분해 및 축합반응에 큰 지장을 초래하지 않으면 큰 제한이 없다. 상기 유기용매는 n-펜탄, i-펜탄, n-헥산, i-헥산, 2,2,4-트리메틸펜탄, 시클로 헥산, 또는 메틸시클로 헥산 등의 지방족 탄화 수소계 용매; 벤젠, 톨루

엔, 자일렌, 크실렌, 트리메틸 벤젠, 에틸 벤젠, 또는 메틸 에틸 벤젠 등의 방향족 탄화 수소계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸-i-부틸케톤, 디에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논, 또는 아세틸아세톤 등의 케톤계 용매; 테트라하이드로퓨란, 2-메틸 테트라하이드로 퓨란, 에틸에테르, n-프로필에테르, i-프로필에테르, n-부틸에테르, 디글라임(diglyme), 디옥신, 디메틸디옥신, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르, 프로필렌글리콜 디메틸에테르, 프로필렌글리콜 디에틸에테르, 또는 프로필렌글리콜 디프로필에테르 등의 에테르계 용매; 디에틸카보네이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, i-프로필아세테이트, n-부틸아세테이트, 에틸락테이트, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜 디아세테이트, 또는 프로필렌글리콜 디아세테이트 등의 에스테르계 용매; 또는 N-메틸피롤리돈, 포름아마이드, N-메틸포름아마이드, N-에틸포름아마이드, N,N-디메틸포름아마이드, N,N-디에틸포름아마이드, N-메틸아세트아마이드, N-에틸아세트아마이드, N,N-디메틸아세트아마이드, 또는 N,N-디에틸아세트아마이드 등의 아마이드계 용매 등을 사용할 수 있다. 상기 유기용매는 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<53> 상기 유기폴리실록산 중합체의 제조시 사용되는 촉매는 실란화합물 또는 실란 올리고머의 가수분해 및 축합반응을 촉진시키는 작용을 한다.

<54> 상기 촉매는 산 촉매 또는 염기 촉매를 사용할 수 있다. 상기 산 촉매로는 큰 제한이 없으며, 그 예로는 염산, 질산, 황산, 인산, 불산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜

탄산, 헥산산, 모노클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플로로아세트산, 옥살산, 말론산, 술폰산, 프탈산, 푸마르산, 구연산, 말레산, 올레산, 메틸말론산, 아디프산, p-아미노벤조산, 또는 p-톤루엔술폰산 등이 있다. 또한, 상기 염기 촉매로는 암모니아, 유기아민 등이 있다. 상기 촉매는 1 종 또는 2 종 이상을 동시에 또는 단계적으로 사용할 수 있다.

<55> 상기 촉매의 첨가량은 반응 조건에 따라 조절할 수 있으며, 바람직하게는 사용된 총 실란화합물 또는 실란올리고머 1 몰에 대해 0.000001 내지 2 몰을 사용하는 것이다. 상기 첨가량이 실란화합물 1 몰 당 0.000001 몰 미만일 경우에는 너무 작은 분자량을 갖는 중합체가 합성된다는 문제점이 있으며, 2 몰을 초과할 경우에는 낮은 농도에서도 반응 속도가 매우 빨라 분자량 조절이 어렵고, 쉽게 겔이 발생할 수 있다는 문제점이 있다.

<56> 상기 유기폴리실록산 중합체 제조시 가수분해 및 축합반응의 반응온도는 큰 제한이 없으나, 0 내지 100 °C의 온도에서 반응시키는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 15 내지 80 °C의 온도에서 반응시키는 것이다. 또한 반응온도는 반응 동안 일정한 온도로 유지해도 좋고, 단속적 또는 연속적으로 온도를 조절하면서 반응시켜도 좋다.

<57> 상기 유기폴리실록산 중합체는 코팅 조성물에 2 내지 60 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

<58> 상기와 같이 제조된 본 발명의 유기폴리실록산 중합체의 중량평균분자량은 폴리스틸렌 환산분자량으로 적어도 500인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 500 내지 1,000,000인 것이다.

- <59> 본 발명에 사용되는 상기 b)의 물은 코팅 조성물에 1 내지 32.67 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 1 중량% 미만일 경우에는 그 효과가 미미하다는 문제점이 있으며, 32.67 중량%를 초과할 경우에는 코팅 조성물이 불균일하게 된다는 문제점이 있다.
- <60> 상기 절연막 형성용 코팅 조성물의 전체 용매 중 실란화합물의 반응 부산물인 저급 알코올과 물의 함량을 특정한 범위에서 조절하여 저급 알코올의 양을 일정량 이하로 유지하고, 물을 일정량 이상으로 유지한다.
- <61> 즉, 상기 저급 알코올의 불순물은 코팅 조성물의 전체 용매에 대하여 최대 10 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 최대 5 중량%로 포함되는 것이며, 가장 바람직하게는 최대 3 중량%로 포함되는 것이다.
- <62> 상기 물은 코팅 조성물의 전체 용매에 대하여 적어도 1 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 적어도 2 중량%로 포함되는 것이다. 상기 물이 1 중량% 미만일 경우에는 그 효과가 미미하다는 문제점이 있다.
- <63> 또한, 상기 실란화합물의 반응 부산물인 저급 알코올의 불순물은 물 함량에 대하여 최대 30 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 최대 20 중량%로 포함되는 것이다.
- <64> 본 발명의 절연막 형성용 코팅 조성물 내의 저급 알코올과 물의 함량을 조절하는 방법으로는 하기와 같은 방법이 있다.
- <65> 첫째는 유기폴리실록산 중합체 제조 후 유기용매에 잔존하는 알코올과 물을 감압증류하여 일정량의 알코올과 물을 제거하여 절연막 형성용 코팅 조성물 내의 저급 알코올과 물의 함량을 조절하는 방법이다. 또한, 유기폴리실록산 중합체 제조 중 단계적으로 감압증류할 수도

있으며, 필요에 따라서는 물 또는 유기용매를 단계적으로 첨가하면서 감압증류할 수 있고, 감압증류 후 일정량의 물 또는 유기용매를 첨가할 수도 있다.

<66>      들제는 실란화합물을 가수분해 및 축합반응하여 수득한 유기폴리실록산 중합체를 용매추출하여 반응 부산물인 저급 알코올과 물을 제거하고, 이로부터 얻은 유기폴리실록산 중합체를 유기용매에 녹인 후, 일정량의 물 및 알코올을 첨가하여 절연막 형성용 코팅 조성물 내의 저급 알코올과 물의 함량을 조절하는 방법이다.

<67>      본 발명에 사용되는 상기 c)의 유기용매는 절연막의 코팅성에 나쁜 영향을 주지 않으면 큰 제한은 없으며, 상기 유기폴리실록산 중합체 제조시 사용되는 유기용매를 사용할 수도 있으며, 상기 유기폴리실록산 중합체 제조시 사용된 유기용매 중 특정 유기용매를 제거한 2차 용매를 사용할 수도 있으며, 상기 유기폴리실록산 중합체 제조시 사용된 유기용매를 모두 제거하고 코팅성이 우수한 유기용매를 사용할 수도 있다. 상기 코팅성이 우수한 유기용매로는 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르, 프로필렌글리콜 디메틸에테르, 프로필렌글리콜 디에틸에테르, 또는 프로필렌글리콜 디프로필에테르 등의 에테르계 용매; 디에틸 카보네이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, i-프로필아세테이트, n-부틸아세테이트, 에틸락테이트, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜 디아세테이트, 또는 프로필렌글리콜 디아세테이트 등의 에스테르계 용매 등이 있다.

- <68>     상기와 같은 유기용매는 코팅 조성물에 7.33 내지 97 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.
- <69>     상기와 같은 성분을 포함하는 본 발명의 절연막 형성용 코팅 조성물은 기공형성 유기물을 추가로 포함할 수 있다.
- <70>     상기 기공형성 유기물은 200 내지 450 ℃에서 열분해가 가능한 물질로, 절연막 내에서 일정한 크기의 기공을 고르게 분포시키기 위하여 유기폴리실록산 중합체 및 유기용매와 상용성을 갖는 물질을 사용하는 것이 바람직하다.
- <71>     상기 기공형성 유기물은 선형 유기분자 또는 고분자, 크로스링크형 유기분자 또는 고분자, 하이퍼브렌치드형 유기분자 또는 고분자, 또는 덴드리머형 유기분자 또는 고분자 등을 사용할 수 있다. 또한, 기공형성 유기물은 유기폴리실록산 중합체와의 상용성을 향상시키기 위하여 분자내에 실란화합물을 함유할 수 있으며, 이렇게 실란화합물을 함유한 기공형성 유기물은 상기 유기폴리실록산 중합체 제조시 첨가하여 공중합시킬 수도 있다.
- <72>     상기 기공형성 유기물은 상기 코팅 조성물의 유기폴리실록산 중합체 함량인 2 내지 60 중량% 내에 유기폴리실록산 중합체 100 중량부에 대하여 최대 150 중량부의 중량비로 포함되는 것이 바람직하다.
- <73>     상기와 같은 성분을 포함하는 본 발명의 절연막 형성용 코팅 조성물의 전체 고형분 농도는 2 내지 60 중량%인 것이 바람직하며, 특히 절연막의 막 두께와 보전안정성을 고려하여 5 내지 40 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 이때, 조성물의 고형분 농도는 상기 유기용매의 조성과 사용량에 의하여 조절할 수 있다.



- <74> 또한, 본 발명은 상기와 같은 성분을 포함하고, 조성물 내의 저급 알코올과 물의 함량을 조절된 절연막 형성용 코팅 조성물을 기재에 도포한 후, 건조 및 소성하여 제조되는 반도체 소자의 저유전 절연막을 제공한다.
- <75> 상기 기재는 실리콘 웨이퍼,  $\text{SiO}_2$  웨이퍼,  $\text{SiN}$  웨이퍼, 또는 화합물 반도체 등을 사용할 수 있다.
- <76> 상기 절연막은 스핀코트법, 침지법, 롤 코트법, 스프레이법 등을 실시하여 형성할 수 있으며, 이들의 방법을 사용하여 일정 두께의 막을 형성하는 것이 가능하다. 특히, 반도체 장치의 다층회로 층간 절연막을 제조할 경우에는 스핀 코트법을 사용하는 것이 좋다.
- <77> 상기 절연막은 코팅 조성물의 점도와 스핀코우터의 회전 속도를 변화시켜 막 두께를 조절할 수 있으며, 통상적으로 반도체 장치의 다층회로구조의 층간 절연막으로 사용하는 경우에는 절연막의 두께가 0.05 내지 2  $\mu\text{m}$ 인 것이 적당하다.
- <78> 상기 절연막은 코팅 조성물을 코팅한 후, 건조공정과 소성(경화)공정을 거쳐 3차원 구조의 저유전 절연막을 형성할 수 있다. 건조공정은 통상적으로 프리베이크(pre-bake) 공정과 소프트베이크(soft-bake) 공정을 포함한다. 상기 프리베이크 공정 중에는 사용한 유기용매를 서서히 증발시키고, 소프트베이크 공정 중에는 관능기의 일정량을 가교시키며, 이후의 경화공정 중에는 잔류관능기를 더욱 반응시킨다.
- <79> 상기 건조는 50 내지 250  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서, 소성은 적어도 300  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 실시하는 것이 좋으며, 특히 소성온도는 300 내지 500  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 소성온도가 350  $^{\circ}\text{C}$  미만일 경우에는 절연막의 축중합(유기 폴리실록산 중합체의 축중합)이 완전히 일어나지 않아 절연막의 강도가 저하되고, 잔류관능기의 존재로 인하여 유전특성이 저하될 수 있

다는 문제점이 있다. 또한 소성온도의 상한은 본 발명의 저유전 절연막의 열적 안정성과 이를 이용하여 제조된 반도체 소자에 따라 조절할 수 있다.

<80> 상기 건조공정과 소성공정은 연속적으로 일정한 속도로 승온시키면서 실시할 수도 있고, 또한 단속적으로 실시할 수도 있다. 단속적으로 실시할 경우, 건조공정 및 소성공정을 각각 1분 내지 5시간 동안 수행하는 것이 좋다. 이때 가열방법은 핫플레이트, 오븐, 펄스 등을 사용할 수 있고, 가열 분위기는 질소, 아르곤, 헬륨 등과 같은 불활성 기체분위기, 산소함유 기체(예를 들면, 공기 등) 등과 같은 산소 분위기, 진공상태, 또는 암모니아 및 수소를 함유하는 기체분위기 등을 사용할 수 있다. 상기 가열방법은 건조공정과 소성공정이 모두 같은 가열 방법으로 실시할 수도 있으며, 각각 다른 방법으로 실시할 수도 있다.

<81> 또한, 본 발명은 상기와 같이 제조되는 절연막 및 이 절연막을 포함하는 반도체 소자를 제공하는 바, 상기와 같이 수득한 절연막은 절연성이 우수하고, 기계적 강도가 모두 우수하기 때문에, LSI, 시스템 LSI, DRAM, SDRAM, RDRAM, D-RDRAM 등의 반도체 소자용 층간 절연막, 반도체 소자 층간 캡핑막(capping layer), 하드 마스크막(hard mask layer), 에치 스톱막(etch stop layer) 등의 용도로 사용하기 좋다. 이 밖에 여러 용도의 보호막 및 절연막으로도 사용 가능하며, 예를 들면, 반도체 소자 표면 코팅막 등의 보호막, 다층배선 기판의 층간 절연막, 액정표시 소자용의 보호막, 절연 방지막 등에 사용할 수 있다.

<82> 본 발명에 따른 절연막 형성용 코팅 조성물, 이 조성물이 도포되어 경화된 반도체 소자의 절연막, 및 이 절연막을 포함하는 반도체 소자는 저유전성이 우수하면서, 동시에 극성, 유전상수, 선팅창 계수가 낮으며, 열적 안정성, 기계적 강도, 및 탄성률이 우수할 뿐만 아니라, 경화시 크랙 발생이 현저히 감소되는 효과가 있다.

<83> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<84> [실시예]

<85> 실시예 1

<86> (절연막 형성용 코팅 조성물 제조)

<87> 유기용매인 프로필렌글리콜 모노프로필에테르(PnP) 90 g에 실란화합물로 메틸트리메톡시 실란 17.2 g 및 테트라메톡시 실란 15.2 g을 가한 후, 촉매로 말론산 0.312 g을 녹인 증류수 90 g을 질소하에서 천천히 첨가하였다. 이를 30 분간 실온에서 반응시킨 후, 온도를 서서히 올려 60 °C에서 밤샘 반응시켰다. 반응완료 후, 감압증류하여 반응 부산물인 메탄올과 반응 후 남은 물 155 g을 제거하였다. 그 후 남은 용액에는 실란조성물이 완전히 경화되었을 때 고형분 농도가 18 내지 20 중량% 가 되도록 프로필렌글리콜 모노프로필에테르를 첨가하였다.

<88> (절연막 제조)

<89> 상기와 같이 제조한 절연막 형성용 코팅 조성물을 실리콘웨이퍼 위에 스핀 코팅하여 박막을 얻고, 100 °C의 핫 플레이트에 2 분간 건조시킨 후, 질소 분위기하에서 430 °C까지 승온시킨 후, 1 시간 동안 경화하여 절연막을 제조하였다.

<90> 실시예 2

<91> (절연막 형성용 코팅 조성물 제조)

<92> 유기용매인 테트라하이드로퓨란(THF) 60 mL에 실란화합물로 메틸트리메톡시 실란 30.0 g 및 테트라메톡시 실란 13.4 g을 가한 후, 질소하에서 0.01 N 농도의 질산 수용액 37 g을 천천히 첨가하였다. 이를 30 분간 실온에서 반응시킨 후, 온도를 서서히 올려 가열환류하면서 밤

샘반응시켰다. 반응완료 후, 반응용액을 디에틸에테르 용매로 희석시키고, pH가 중성이 될 때까지 물로 3~10 회 정도 씻어주었다. 얻어진 유기층에 황산 마그네슘을 가하여 남아 있는 물을 완전히 제거하고, 나머지 유기층의 용매를 진공오븐에서 완전히 제거하고, 고체상의 생성물을 수득하였다. 이 생성물을 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 용매에 고형분 농도가 20 내지 25 중량%가 되도록 용해시킨 후, 코팅용액의 5 중량%의 물을 첨가하였다.

<93> (절연막 제조)

<94> 상기와 같이 제조한 절연막 형성용 코팅 조성물을 실리콘웨이퍼 위에 스핀 코팅하여 박막을 얻고, 100 °C의 핫 플레이트에 2 분간 건조시킨 후, 질소 분위기하에서 430 °C까지 승온시킨 후, 1 시간 동안 경화하여 절연막을 제조하였다.

<95> 비교예 1

<96> (절연막 형성용 코팅 조성물 제조)

<97> 유기용매인 프로필렌글리콜 모노프로필에테르(PnP) 90 g에 실란화합물로 메틸트리메톡시 실란 17.2 g 및 테트라메톡시 실란 15.2 g을 가한 후, 촉매로 말론산 0.312 g을 녹인 증류수 90 g을 질소하에서 천천히 첨가하였다. 이를 30 분간 실온에서 반응시킨 후, 온도를 서서히 올려 60 °C에서 밤샘 반응시켰다. 반응완료 후, 감압증류하여 반응 부산물인 메탄올과 반응 후 남은 물 175 g을 제거하였다. 그 후 남은 용액에는 실란조성물이 완전히 경화되었을 때 고형분 농도가 18 내지 20 중량%가 되도록 프로필렌글리콜 모노프로필에테르를 첨가하였다.

<98> (절연막 제조)

<99>       상기와 같이 제조한 절연막 형성용 코팅 조성물을 실리콘웨이퍼 위에 스핀 코팅하여 박막을 얻고, 100 ℃의 핫 플레이트에 2 분간 건조시킨 후, 질소 분위기하에서 430 ℃까지 승온시킨 후, 1 시간 동안 경화하여 절연막을 제조하였다.

<100> 비교예 2

<101>       (절연막 형성용 코팅 조성물 제조)

<102>       유기용매인 테트라하이드로퓨란(THF) 60 mL에 실란화합물로 메틸트리메톡시 실란 30.0 g 및 테트라메톡시 실란 13.4 g을 가한 후, 질소하에서 0.01 N 농도의 질산 수용액 37 g을 천천히 첨가하였다. 이를 30 분간 실온에서 반응시킨 후, 온도를 서서히 올려 가열환류하면서 밤샘반응시켰다. 반응완료 후, 반응용액을 디에틸에테르 용매로 희석시키고, pH가 중성이 될 때까지 물로 3~10 회 정도 씻어주었다. 얻어진 유기층에 황산 마그네슘을 가하여 남아 있는 물을 완전히 제거하고, 나머지 유기층의 용매를 진공오븐에서 완전히 제거하고, 고체상의 생성물을 수득하였다. 이 생성물을 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 용매에 고형분 농도가 20 내지 25 중량%가 되도록 용해시켰다.

<103>       (절연막 제조)

<104>       상기와 같이 제조한 절연막 형성용 코팅 조성물을 실리콘웨이퍼 위에 스핀 코팅하여 박막을 얻고, 100 ℃의 핫 플레이트에 2 분간 건조시킨 후, 질소 분위기하에서 430 ℃까지 승온시킨 후, 1 시간 동안 경화하여 절연막을 제조하였다.

<105>       상기 실시예 1 또는 2, 및 비교예 1 또는 2에서 제조한 절연막 형성용 코팅 조성물 내에 전체 용매에 대하여 남아 있는 저급 알코올 및 물의 양을 하기와 같은 방법으로 측정하고, 그

결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이때, 하기 표 1의 값은 용매인 프로필렌글리콜 모노프로필 에테르 양이 100 중량%에 대한 중량%로 나타내었다.

<106>      ㄱ) 저급 알코올 - 프로톤 엔엠알( $^1\text{H}$  NMR)을 측정하여 계산하였다.

<107>      ㄴ) 물 - 수분 측정기(Karl Fisher titration)로 적정하는 방법으로 측정하였다.

<108>      【표 1】

| 구분            | 실시에 1     | 실시에 2     | 비교예 1     | 비교예 2     |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 저급알코올(메탄올) 함량 | < 0.5 중량% | < 0.5 중량% | < 0.5 중량% | < 0.5 중량% |
| 물 함량          | 4.3 중량%   | 5.5 중량%   | 0.7 중량%   | 0.5 중량%   |

<109>      상기 실시예 1 또는 2, 및 비교예 1 또는 2에서 제조한 절연막의 기계적 강도와 유전율을 하기와 같은 방법으로 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

<110>      ㄱ) 기계적 강도 - 실리콘 웨이퍼 위에 절연막을 스핀 코팅으로 입혀 경화시킨 후, 나노 인텐터를 이용하여 측정하였다.

<111>      ㄴ) 유전율 - MIS(metal insulator semiconductor) 방식에 의해 실리콘 웨이퍼 위에 절연막을 스핀 코팅으로 입혀 경화시킨 후, 절연막 위에 Al을 증착한 다음 1 MHz에서 측정하였다.

<112>      【표 2】

| 구분           | 실시에 1 | 실시에 2 | 비교예 1 | 비교예 2 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|
| 기계적 강도 (GPa) | 11.0  | 9.6   | 10.1  | 9.0   |
| 유전율          | 2.90  | 2.85  | 2.91  | 2.85  |

<113>      상기 표 2를 통하여, 본 발명에 따라 제조한 실시예 1 또는 2의 절연막은 비교예 1 또는 비교예 2의 절연막과 비교하여 유전율이 우수하면서, 동시에 기계적 강도가 우수함을 확인할 수 있었다.

**【발명의 효과】**

<114>      본 발명에 따르면 저유전성이 우수하면서, 동시에 극성, 유전상수, 선팅창 계수가 낮으며, 열적 안정성, 기계적 강도, 및 탄성률이 우수할 뿐만 아니라, 경화시 크랙 발생이 현저히 감소된 절연막 형성용 코팅 조성물, 이 조성물이 도포되어 경화된 반도체 소자의 절연막, 및 이 절연막을 포함하는 반도체 소자를 제조할 수 있다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

기계적 강도 및 유전율이 우수한 절연막 형성용 코팅 조성물에 있어서,

a) 유기폴리실록산 중합체 2 내지 60 중량%;

b) 물 1 내지 32.67 중량%; 및

c) 유기용매 7.33 내지 97 중량%

를 포함하는 절연막 형성용 코팅 조성물.

**【청구항 2】**

제1항에 있어서,

상기 코팅 조성물에 d) 기공형성 유기물이 추가로 포함되는 절연막 형성용 코팅 조성물.

**【청구항 3】**

제1항에 있어서,

상기 a)의 유기폴리실록산 중합체 제조시 발생하는 부산물인 저급 알코올의 불순물이 최대 10 중량%로 포함되는 절연막 형성용 코팅 조성물.

**【청구항 4】**

제3항에 있어서,

상기 저급 알코올이 b)의 물 함량에 대하여 최대 30 중량%인 절연막 형성용 코팅 조성물.



## 【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 a)의 유기폴리실록산 중합체가 유기용매 존재하에서, 또는 유기용매 없이 벌크로 실란화합물 또는 실란 올리고머에 물 및 촉매를 가하여 가수분해 및 축합반응시켜 제조되는 절연막 형성용 코팅 조성물.

## 【청구항 6】

제5항에 있어서,

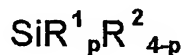
상기 실란화합물 또는 실란 올리고머는 실리콘, 산소, 탄소, 수소로 구성된 실란화합물 또는 실란 올리고머인 절연막 형성용 코팅 조성물.

## 【청구항 7】

제5항에 있어서,

상기 실란화합물 또는 실란 올리고머가 하기 화학식 1, 하기 화학식 2, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 실란화합물인 절연막 형성용 코팅 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

R<sup>1</sup>은 수소, 아틸, 비닐, 알릴, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

$R^2$ 는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

$p$ 는 1 내지 2의 정수이며,

[ 화학식 2]



상기 화학식 2의 식에서,

$R^3$ , 및  $R^5$ 는 각각 독립적으로 수소, 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

$R^4$ , 및  $R^6$ 는 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

$M$ 은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 또는 페닐렌이고,

$q$ , 및  $r$ 은 각각 0 내지 2의 정수이며,

[화학식 3]



상기 화학식 3의 식에서,

$R^7$ 은 수소, 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

$R^8$ 은 수소, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄 상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

$m$ , 및  $n$ 은 각각 3 내지 7의 정수이다.

**【청구항 8】**

제1항에 있어서,

상기 a)의 유기폴리실록산 중합체의 중량평균분자량이 폴리스틸렌 환산분자량으로 적어도 500인 절연막 형성용 코팅 조성물.

**【청구항 9】**

제2항에 있어서,

상기 d)의 기공형성 유기물이 선형 유기분자 또는 고분자, 크로스링크형 유분자 또는 고분자, 하이퍼브랜치드형 유기분자 또는 고분자, 및 덴드리머형 유기분자 또는 고분자로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 절연막 형성용 코팅 조성물.

**【청구항 10】**

제2항에 있어서,

상기 d)의 기공형성 유기물이 코팅 조성물의 유기폴리실록산 중합체 함량인 2 내지 60 중량% 내에 유기폴리실록산 중합체 100 중량부에 대하여 최대 150 중량부의 중량비로 포함되는 절연막 형성용 코팅 조성물.

**【청구항 11】**

반도체 소자의 저유전 절연막의 제조방법에 있어서,

a) i) 유기폴리실록산 중합체 2 내지 60 중량%;

ii) 물 1 내지 32.67 중량%; 및

iii) 유기용매 7.33 내지 97 중량%

를 포함하는 절연막 형성용 코팅 조성물을 제조하는 단계;

- b) 상기 a)단계의 절연막 형성용 코팅 조성물을 반도체 소자의 기재  
에 도포하여 절연막을 형성시키는 단계; 및
- c) 상기 b)단계의 도포된 절연막을 건조 및 소성하는 단계  
를 포함하는 저유전 절연막의 제조방법.

**【청구항 12】**

- a) i) 유기폴리실록산 중합체 2 내지 60 중량%;  
ii) 물 1 내지 32.67 중량%; 및  
iii) 유기용매 7.33 내지 97 중량%
- 를 포함하는 절연막 형성용 코팅 조성물을 제조하는 단계;
- b) 상기 a)단계의 절연막 형성용 코팅 조성물을 반도체 소자의 기재  
에 도포하여 절연막을 형성시키는 단계; 및
- c) 상기 b)단계의 도포된 절연막을 건조 및 소성하는 단계  
를 포함하는 방법으로 제조되는 반도체 소자의 저유전 절연막.

**【청구항 13】**

제12항 기재의 방법으로 제조되는 반도체 소자의 절연막을 포함하는 반도체 소자.